

Cited Reference #4 - English Abstract

MENU **SEARCH** **INDEX** **JAPANESE** **LEGAL STATUS**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-292619

(43)Date of publication of application : 16.10.1992

(51)Int.Cl. C08G 63/06

C08K 5/00

C08L 67/04

(21)Application number : 03-054845

(71)Applicant: TERUMO CORP
DOI YOSHIHARU

(22)Date of filing : 19.03.1991

(72)Inventor : ISHIKAWA KENJI
DOI YOSHIHARU**(54) BIO-DEGRADABLE COPOLYMERIZED POLYESTER AND BIO-DEGRADABLE RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a bio-degradable copolymerized polyester having excellent physical properties such as moldability as well as good bio-degradability and to provide a bio-degradable resin composition containing the above polyester as a main component.

CONSTITUTION: The objective copolymerized polyester contains 5-95mol% of 3-hydroxyalkanoate and/or 4-hydroxyalkanoate and the remaining part of other recurring unit. The resin composition contains the copolymerized polyester as a main component.

Cited Reference #4

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号:

在於此處，我們可以說，這就是「新文化運動」的「新」之所在。

特開平4-292619

(43) 公開日 平成4年(1992)10月16日

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 : 内整理番号 : F I
C 08 G 63/06 NLP 7211-4 J
C 08 K 5/00 K.J.T 7167-4 J
C 08 L 67/04

技術表示箇所

論文請求書の提出

(21) 出願番号 特願平3-54845

(71) 出願人: 000109543 〒107-0052 東京都港区六本木一丁目二番地
エムズ株式会社

(22) 出願日 平成3年(1991)3月19日

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

王肥義治
神奈川県横浜市旭区今宿町2617-39

(54) 【発明の名称】 生分解性共重合ポリエステルおよび生分

彈性樹脂組成物 由彈性樹脂、增塑劑、抗氧劑和偶聯劑等組成。

(57) 【要約】

1996-1997 学年第二学期期中考试高二年级物理试题

【目的】 本発明は、良好な生分解性のみならず、加工性等の物性にも優れ、しかも安価な生分解性共重合ポリエステルおよびこれを主成分とする生分解性樹脂組成物を提供する。

【構成】 3-ヒドロキシアルカノエートおよびまたは4-ヒドロキシアルカノエートが5~95モル%含まれ、残部が他の繰り返し単位をもつ共重合ポリエステル、およびこの共重合ポリエステルを主成分とすることにより、上記目的を達成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】繰り返し単位換算で、3-ヒドロキシアルカノエートおよび4-ヒドロキシアルカノエートの少なくとも一方が5～9.5モル%含まれ、残部は異なる繰り返し単位をもつ、共重合ポリエステルからなることを特徴とする生分解性共重合ポリエステル。

【請求項2】前記3-ヒドロキシアルカノエートが、3-ヒドロキシプロピオネート、3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシバリレートおよび3-ヒドロキシオクタノエートからなる群より選ばれた1以上である請求項1に記載の生分解性共重合ポリエステル。

【請求項3】前記4-ヒドロキシアルカノエートが、4-ヒドロキシブチレートおよび4-ヒドロキシバリレートの少なくとも一方である請求項1または2に記載の生分解性共重合ポリエステル。

【請求項4】前記共重合ポリエステルの3-ヒドロキシアルカノエートおよび4-ヒドロキシアルカノエート以外の構成繰り返し単位が、エチレンジペート、エチレンアゼレート、エチレンセバケート、テトラメチレンジペート、テトラメチレンセバケート、ヘキサメチレンセバケート、 α -カプロラクトンおよび β -プロピオラクトンの少なくとも一方である請求項1～3のいずれかに記載の生分解性共重合ポリエステル。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の生分解性共重合ポリエステルを主成分としてなることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、生態系で良好に分解し、かつ加工性にも優れる生分解性共重合ポリエステルおよびこれを主成分とする生分解性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境汚染に対する社会的要請により、生態系に放置することにより分解する材料、いわゆる生分解性材料が広く研究されている。

【0003】このような生分解性材料として、コーンスターーチをポリプロピレン、ポリエチレン等に混入することにより形態崩壊を目的とした高分子材料が知られているが、これは経時と共に形が崩壊するだけであり、ポリプロピレン、ポリエチレンといった高分子主鎖の分解は伴わないので、本質的な意味で生分解される材料とは言い難い。

【0004】また、生分解性材料としてはある種の微生物が作り出す、あるいは化学合成によるポリ(3-ヒドロキシブチレート)、あるいはそれを主成分とした共重合体、あるいは各種のポリヒドロキシアルカノエートが知られている。ポリ(3-ヒドロキシブチレート)は自然環境中に放置することにより良好に分解されることが確認され、また、優れた生体適合性も有することから、

10

20

30

40

50

2

医療用途等の多方面への応用が期待されていた。しかしながら、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)は固く脆い性質を有するため、耐衝撃性に劣る等の物性上の問題があり、また、熱可塑性は有するものの、その融点付近でも熱分解が始まってしまうため、加工性が悪く、幅広く用途展開するには至らなかった。

【0005】一方、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)の物性を変える試みとしては、特開昭63-269989号公報等に開示されるD-(一)3-ヒドロキシブチレートとD-(一)3-ヒドロキシバリレートとを繰り返し単位とする共重合体が知られている。この共重合体は融点の低下、柔軟性等の点では良好な効果は得られるものの、発酵合成過程で特殊な基質が必要でありまた生産性も低いために高価になってしまい、汎用材料としては問題を有する。このように、従来の培養による共重合体の発酵合成では、優れた物性ならびに加工性を有する生分解性樹脂を大量にかつ安定的に入手することは困難である。

【0006】さらに、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)と他の樹脂材料、例えばポリ(3-ヒドロキシブチレート)とエチレンオキサイドとのポリマーブレンド(Maruzio Avella and Ezio Martuscelli, 「poly(D-(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behavior」, POLYMER, 1988, Vol 29, October 1731-) (マルイツィオアベラ アンド エツィオ マルツェッリ 「ポリ-D-(3-ヒドロキシブチレート)／ポリ(エチレンオキサイド)ブレンズ: フューズダイアグラム, サーマル アンドクリスタリゼイション ピヘイビア-, ポリマー 1988年10月 第29巻1731ページ)、

【0007】ポリ(3-ヒドロキシブチレート)とエチレン-プロピレンゴムあるいはポリ酢酸ビニルとのポリマーブレンド(Pietro Greco and Ezio Martuscelli, 「Crystallization and thermal behaviour of poly(D-(3-hydroxybutyrate)-based blends」 POLYMER, 1989, Vol 30, August 1475-) (ピエトログレコ アンド エツィオ マルツェッリ 「クリスタリゼイション アンド サーマル ピヘイビア オブ ポリ-D-(3-ヒドロキシブチレート)ベースド ブレンズ」 ポリマー 1989年8月 第30巻 1475ページ)、

【0008】あるいはまた、糖の配合による改質、例えば、ヒドロキシブチレート-ヒドロキシバリレート共重合体への多糖類の配合(M. Yasin, S. J. Holland, A. M. Jolly and B. J. Tighe, 「Polymers for biodegradable medical devices: VI. Hydroxybutyrate-hydroxyvalerate copolymers: accelerated degradation of blends with polysaccharides」, Biomaterials, 1989, Vol 10 August 400-) (エム. ヤシン, エス. ジェー. ホーランド,

エー、エム、ショリー アンド、ビー、ジー、タイ おりである。
エ、「ポリマー・ズ・フォー・バイオデグラダブル・メド・
イカル・デバイシズ：VI. ヒドロキシブチレートーヒー
ドロキシバリレート・コポリマー：アクセレイティッド
デグラディション・オブ・ブレンズ・ウイズ・ボリサ
【0016】本発明の生分解性共重合ポリエステルは、
3-ヒドロキシアルカノエート、4-ヒドロキシアルカ
ノエート（以下、これらをアルカノエートともいう）を
繰り返し単位換算で5～95モル%含有し、残部が異な
ッカリーズ」、バイオマテリアルズ、1989年8月
第10巻 400ページ）等も検討されてはいるが、
安定なポリマー組成、経済性、さらには十分な物質の改
善を得るには至っていない。

【0009】 ことができる。また、残部も前記アルカノエートに比
て分解速度はかなり劣るもの、リバーゼ等のエステ
従来技術の問題点を解決することにあり、良好な生分解
性を有し、加工性等の物性にも優れた生分解性共重合ポ
リエステル、およびこれを主成分とする安価な生分解性
樹脂組成物を提供することにある。

【0010】前記目的を達成するために、本発明は、繰り返し
り返し単位換算で、3-ヒドロキシアルカノエートおよ
び4-ヒドロキシアルカノエートの少なくとも一方が5
～95モル%含まれ、残部は異なる繰り返し単位をも
つ、共重合ポリエステルからなることを特徴とする生分
解性共重合ポリエステルを提供する。

【0011】また、前記3-ヒドロキシアルカノエートによ
り、この部分も生分解性を有し、より良好な生分解性
を発揮することができる。

【0018】本発明の生分解性共重合ポリエステル（以
下、共重合ポリエステルという）は、基本的に、3-ヒ
ドロキシアルカノエートおよび4-ヒドロキシアルカ
ノエートの少なくとも一方であるのが好ましい。

【0012】また、前記4-ヒドロキシアルカノエートによ
り、この部分も生分解性を有し、より良好な生分解性
を発揮することができる。

【0013】また、前記共重合ポリエステルの3-ヒド
ロキシアルカノエートおよび4-ヒドロキシアルカ
ノエート以外の構成繰り返し単位が、エチレンアジペ
ート、エチレンアゼレート、エチレンセバケート、テトラメチレン
アジペート、テトラメチレンセバケート、ヘキサメチ
レンセバケート、ε-カプロラクトンおよびβ-プロピオ
ラクトンとして共重合体ポリエステルを構成するこ

【0014】一方、4-ヒドロキシアルカノエートとし
ては、好ましくは炭素数が3～8程度の公知のもの
が適用可能であるが、具体的には、3-ヒドロキシプロ
ピオネート、3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキ
シオクタノエートからなる群より選ばれた1以上であ
るのが好ましい。

【0015】また、前記4-ヒドロキシアルカノエートによ
り、この部分も生分解性を有し、より良好な生分解性
を発揮することができる。

【0016】一方、4-ヒドロキシアルカノエートとし
ては、好ましくは炭素数が3～8程度の公知のものが適
用可能であるが、具体的には4-ヒドロキシブチレ
ート、4-ヒドロキシバリレートが特に好適に例示され
る。なかでも特に、3-ヒドロキシブチレートは好適に

【0017】また、好ましくは前記アルカノエート成分
以外の構成繰り返し単位を、エチレンアジペート、エチ
レンアゼレート、エチレンセバケート、テトラメチレン
アジペート、テトラメチレンセバケート、ヘキサメチ
レンセバケート、ε-カプロラクトンおよびβ-プロピオ
ラクトンとして共重合体ポリエステルを構成するこ

【0018】本発明の生分解性共重合ポリエステル（以
下、共重合ポリエステルという）は、基本的に、3-ヒ
ドロキシアルカノエートおよび4-ヒドロキシアルカ
ノエートの少なくとも一方であるのが好ましい。

【0019】一方、4-ヒドロキシアルカノエートとし
ては、好ましくは炭素数が3～8程度の公知のものが適
用可能であるが、具体的には4-ヒドロキシブチレ
ート、4-ヒドロキシバリレートが特に好適に例示され
る。なかでも特に、3-ヒドロキシブチレートは好適に

【0020】なお、本発明の共重合ポリエステルは、アル
カノエート構成成分を共重合体としてもよい。具体
的には、(3-ヒドロキシブチレート) - (3-ヒドロキ
シプロピオネート) コポリマー、(3-ヒドロキシブ
チレート) - (3-ヒドロキシプロピオネート) - (4-
ヒドロキシブチレート) コポリマー、(3-ヒドロキ
シブチレート) - (3-ヒドロキシバリレート) コポリマ
ー、(3-ヒドロキシブチレート) - (3-ヒドロキ
シバリレート) - (4-ヒドロキシブチレート) コポリマ
ー、(3-ヒドロキシブチレート) - (3-ヒドロキ

5

バリレート) - (3-ヒドロキシヘキサノエート) - (3-ヒドロキシヘプタノエート) - (3-ヒドロキシオクタノエート) コポリマー、(3-ヒドロキシブチレート) - (3-ヒドロキシヘキサノエート) - (3-ヒドロキシオクタノエート) コポリマー、(3-ヒドロキシブチレート) - (4-ヒドロキシブチレート) コポリマー、(3-ヒドロキシブチレート) - (4-ヒドロキシブチレート) コポリマー等が好適に例示される。

【0021】これらのアルカノエートを繰り返し単位とするポリマーあるいはオリゴマーの合成方法としては、これらを產生する微生物に発酵合成させる方法や、化学合成による方法等、各種の方法が例示される。

【0022】ポリヒドロキシアルカノエートを产出する微生物としては、例えばアシネットバクター[*Acinetobacter*]、アクチノマイセトス(放射菌)[*Actinomycetes*]、アルカリジェネス[*Alcaligenes*]、アファノシセ[*Ap hanotthece*]、アクアスピリラム[*Aquaspirillum*]、アソスピリラム[*Azospirillum*]、アゾバクター[*Azotobacter*]、バチルス[*Bacillus*]、ベギアトア[*Beggiatoa*]、ペイエリンキア[*Beijerinckia*]、コロバクター[*C allobacter*]、クロロフレクス[*Chloroflexus*]、クロログロエア[*Chlorogloea*]、クロマチウム[*Chromatiu m*]、クロモバクテリウム[*Chromobacterium*]、クロストリジウム[*Clostridium*]、デルキシア[*Dexxia*]、エクトチオリュードスピラ[*Ectothiorhodospira*]、エシェリキア[*Escherichia*]、フェロバチルス[*Ferrobacillus*]、ガンフォスファエリア[*Gamphosphaeria*]、ヘモフィルス[*H aemophilus*]、ハロバクテリウム[*Halobacterium*]、ハイフォミクロビウム[*Hyphomicrobium*]、ランプロサイティス[*Lamprecystis*]、ランプロペディア[*Lampropedia*]、レプトスリックス[*Leptothrix*]、メチロバクテリウム[*Methylobacterium*]、メチロサイスティス[*Methylocystis*]、ミクロコッカス[*Micrococcus*]、ミクロコレアス[*Microcoleus*]、ミクロサイスティス[*Microcystis*]、モラクセラ[*Moraxella*]、マイコプラナ[*Mycoplana*]、ニトロバクター[*Nitrobacter*]、ニトロコッカス[*N itrococcus*]、ノカルジア[*Nocardia*]、オシアノスピリルム[*Oceanospirillum*]、パラコッカス[*Paracoccus*]、フォトバクテリウム[*Photobacterium*]、シュードモナス[*Pseudomonas*]、リゾビウム[*Rhizobium*]、ロドバクター[*Rhodobacter*]、ロドスピリルム[*Rhodospirillum*]、スフェロチルス[*Sphaerotilus*]、スピリルム[*Spirillu m*]、スピルリナ[*Spirulina*]、ストレプトマイセス[*St reptomycetes*]、シントロフォモナス[*Syntrophomonas*]、チオバラシス[*Thiobacillus*]、チオカプサ[*Thiocapsa*]、チオサイスティス[*Thiocystis*]、チオディクティオン[*Thiodictyon*]、チオペディア[*Thiopedia*]、チオスフェラ[*Thiosphaera*]、ビブリオ[*Vibrio*]、サントバクター[*Xanthobacter*]、ズーグロエア[*Zoogloea*]等の菌種に属する種々の細菌が例示される。

10

20

30

40

50

6

【0023】微生物にこれらのポリマーあるいはオリゴマーを発酵合成させる方法としては、水素細菌アルカリジェネス ヨートロファス[*Alcaligenes eutrophus*] H 16 ATCC 17699を、フルクトースとミネラルのみを加えたpH 7.5のリン酸緩衝液培地を用いて、30℃で2日程度培養することによって菌体内に蓄積するポリ(3-ヒドロキシブチレート)を、クロロホルムで抽出する方法；

【0024】フルクトースの替りに吉草酸を加える以外は同様にして、(3-ヒドロキシブチレート) - (3-ヒドロキシバリレート) 共重合体を得る方法；

【0025】同様に、フルクトースの替りにアーブチロラクトンを加えて(3-ヒドロキシブチレート) - (4-ヒドロキシブチレート) 共重合体を得る方法；等が例示される。

【0026】また、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸クロライド、4-ヒドロキシ吉草酸、β-アーブチロラクトン、アーブチロラクトン、β-バレロラクトン等の重縮合反応や開環重合反応等によって、各種のポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)、ポリ(4-ヒドロキシアルカノエート)あるいはこれらの共重合体を合成したものであってもよい。

【0027】なお、本発明においては、Aldrich 社やPolysciences社等より市販されている各種のポリヒドロキシアルカノエートを適用しても良い。

【0028】本発明の共重合ポリエステルの主成分をなすポリエステルは、このようなアルカノエートを、繰り返し単位換算で5～95モル%含有する。アルカノエートの含有量が5モル%未満では良好な生分解性を発現することができず、また、95モル%を越えて含有すると、加工性、熱安定性等の点で好ましくないことがある。

【0029】本発明の共重合ポリエステルはこのようなアルカノエートを含む共重合ポリエステルである。ここで、共重合ポリエステルを構成するアルカノエート以外の繰り返しモノマー単位としては、アルカノエートと共に重合してポリエステルを形成する各種の物が適用可能である。

【0030】好ましくは、エチレングリコールとアジピン酸あるいはアジピン酸誘導体との縮合物であるポリマー、オリゴマー、ダイマー、モノマー(以下、これらを総称してエチレンアジペートという)、エチレングリコールとアゼライン酸あるいはアゼライン酸誘導体との縮合物であるポリマー、オリゴマー、ダイマー、モノマー(以下、これらを総称してエチレンアゼレートという)、エチレングリコールとセバシン酸あるいはセバシン酸誘導体との縮合物であるポリマー、オリゴマー、ダイマー、モノマー(以下、これらを総称してエチレンセバケートという)、テトラメチレングリコールとアジピン酸あるいはアジピン酸誘導体との縮合物であるポリマ

一、オリゴマー、ダイマー、モノマー（以下、これらを総称してテトラメチレンアジペートという）、テトラメチレングリコールとセバシン酸あるいはセバシン酸誘導体との縮合物であるポリマー、オリゴマー、ダイマー、モノマー（以下、これらを総称してテトラメチレンセバケートという）、ヘキサメチレングリコールとセバシン酸あるいはセバシン酸誘導体との縮合物であるポリマー、オリゴマー、ダイマー、

モノマー（以下、これらを総称してヘキサメチレンセバケートという）、 ϵ -カプロラクトンの開環重合物であるポリマー、オリゴマー、ダイマー、モノマー（以下、これらを総称して ϵ -カプロラクトンとい

う）等の生分解性を有するものが各種例示される。

【0031】中でも特に、エチレンアジペートおよび ϵ -カプロラクトンの少なくとも一方であるのが好ましい。

【0032】共重合ポリエステルのアルカノエート以外の成分を上述のような生分解性物質で構成することによ

り、より良好な生分解性を発現することができる。

【0033】エチレンアジペート、 ϵ -カプロラクトン等のポリマーやオリゴマーは、公知の各種の方法で合成

することができるが、例えばエチレンアジペートはエチレングリコールとアジピン酸あるいはアジピン酸クロラムドと、トリエチルアミン、酸化プロビレン等の存在

下で重縮合する方法が例示される。一方、 ϵ -カプロラ

クトンのポリマーやオリゴマーは、 ϵ -カプロラクトン

をイオン重合触媒下において開環重合する方法が例示さ

れる。

【0034】なお、これらのポリマー、オリゴマーは、Aldrich 社等が市販しているものを適用しても良い。

【0035】また、これらのポリマーはエステル分解酵素である各種リバーゼで、ゆっくりではあるが分解することが知られている。例えば、Y. Tokiwa, T. Suzuki and K. Takeda, 「Hydrolysis of Polyesters by Rhizopus arrhizus Lipase」, Agric. Biol. Chem., 50(5), 1323 ~1325(1986) (ワイ・トキワ、ティー・スズキ、アンド

ケー・タケダ、「ヒドロリシス・オブ・ポリエステルズ・バイ・リゾバース・アルヒザス・リバーゼ」, アグリック. バイオル. ケム. 1986年, 50(5), 1323~1325ページ)

【0036】前述のアルカノエートと、エチレンアジペート、 ϵ -カプロラクトン等とを共重合して、本発明の共重合ポリエステルとする方法には特に限定ではなく、公知の各種の方法がいずれも適用可能である。

【0037】一例としては、原料となるアルカノエート

ポリマーと、ポリエチレンアジペート等とをイオン重合触媒下でエステル交換反応する方法が例示される。また、3-ヒドロキシ酪酸や4-ヒドロキシ酪酸等のアル

カノエートの繰り返し単位となるモノマーと、エチレンアジペートや ϵ -カプロラクトン等のその他の繰り返し単位となるモノマーとを一つの反応系に仕込み、イオン重合触媒下で反応させることによっても得ることができ

る。【0038】ただし、いずれの方法によって反応を行なった場合においても、得られた共重合ポリエステル中ににおけるアルカノエートの含有量が繰り返し単位換算で5~9.5モル%となるように、各原料の仕込量を調整する必要がある。

【0039】また、適用されるイオン重合触媒としては特に限定ではなく、各種の酸、金属アルコキシド、アシル化金属等、公知の各種のものが適用可能であり、具体的には、3フッ化ホウ素、3フッ化ホウ素ジエチルエーテル (F_3BOEt_2)、アルミニウムトリクロライド、アルミニウムトリイソプロポキシド、シアセチル亜鉛等が例示される。

【0040】なお、このようにして合成された共重合ポリエステルの数平均分子量は通常、5,000~1,000,000程度、好ましくは8,000~250,000程度である。

【0041】このような本発明の共重合ポリエステルは、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)等の前記ヒドロキシアルカノエートと、前記 ϵ -カプロラクトンやエチレンアジペート等との非相溶性の物質の相溶化剤としても好適に適用可能である。この場合、相溶化剤としての共重合ポリエステルの含有量は、全樹脂量の10wt%以下で十分な効果を得ることができる。また、両者を相溶させることにより、機械的特性の向上、ガラス転移温度(T_g)の低下等の効果を得ることもできる。

【0042】本発明の別の態様の生分解性樹脂組成物は、本発明の共重合ポリエステルを主成分とするものであり、前記共重合ポリエステル以外に、各種の樹脂、充填剤、染料、顔料、消泡剤、酸化防止剤、安定剤等を含有してなるものである。共重合ポリエステル以外に含有されるものは、生分解性樹脂組成物の用途に応じて必要な物を適宜設定すればよく、特に限定はない。なお、前記共重合ポリエステルを主成分とするとは、組成物中の共重合ポリエステル量が少なくとも20wt%以上、好ましくは5.0wt%以上であることを示すものである。

【0043】以上、本発明の生分解性共重合ポリエステルおよび生分解性樹脂組成物について詳細に説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において各種の改良および変更を行なってよいのはもちろんである。

【0044】【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。

【0045】【合成例1】ポリ(3-ヒドロキシブチレート)の合成

50水100mlに、ポリベプトン(日本製薬株式会社製)1

g、酵母エキス（D I F C O 社製）1 g、肉エキス（極東製薬株式会社製）0.5 g、および硫酸アンモニウム（和光純薬株式会社製）0.5 gを含む液体培地を500 ml 坂口フラスコに入れ、水素細菌アルカリジェネスユートロファス[*Alcaligenes eutrophus*] H16 ATCC 17699を植菌し、30℃で48時間振とうすることによって培養し、十分に菌数を増やした。これを10本まとめて、6000 rpmで15分間遠心分離を*

*行ない、増殖した菌を集めた。

【0046】他方、11中に0.5Mリン酸二水素カリウム14.0 mlと0.25Mリン酸一水素二ナトリウム124.0 mlとを含むpH7.5のリン酸緩衝液に、20 wt/V%硫酸マグネシウム1.0 mlと下記表1に示すミネラル溶液1.0 mlとフルクトース（関東化学株式会社製）20 gとを加え、培地を作製した。

【0047】

表 1

ミネラル溶液組成 (0.1N HCl 11中)			
CoCl ₂	119.0 mg	NiCl ₂ ·6H ₂ O	118.0 mg
FeCl ₃	9.7g	CrCl ₃	62.2 mg
CaCl ₂	7.8g	CuSO ₄ ·5H ₂ O	156.4 mg

【0048】この培地を2.61ジャーファーメンター（株式会社丸菱バイオエンジニアリング）に入れ、また、先に集めた菌体を移し、30℃、攪拌羽根回転数500 rpm、通気量1 ml/minの条件で48時間培養した。培養終了後、6000 rpmで15分間遠心分離を行なって集菌し、水で洗浄後凍結乾燥した。

【0049】得られた乾燥菌体1.2 gを2 lのクロロホルムに入れ、室温で24時間攪拌してポリマーを抽出した。抽出液を濾過して不要菌体成分を除去した後、約10倍量のn-ヘキサン（和光純薬株式会社製 試薬1級）に滴下してポリマーを析出させた。

【0050】このようにして得られたポリマーをn-ヘキサンで十分に洗浄した後に回収し、真空乾燥して4.7 gのポリ（3-ヒドロキシブチレート）を得た。なお、同定は、重水素置換クロロホルムを溶媒として核磁気共鳴スペクトラル装置（日本電子株式会社製 EX-90）を用いて、¹H-NMRスペクトラルをフーリエ変換モードで測定することにより行った。

【0051】得られたポリ（3-ヒドロキシブチレート）の数平均分子量をゲルクロマトグラフィ（株式会社島津製作所製 Shimadzu LC-6Aに、昭和電工株式会社製 Shodex GPC-80Mのカラムを装着）で測定した結果78,000であった。また、示差熱分析計（株式会社島津製作所製 DSC-50 N₂雰囲気下 昇温10℃/min）で測定した結果、融点は179℃であった。

【0052】【合成例2】（3-ヒドロキシブチレート）-（3-ヒドロキシバリレート）共重合体の合成 培地にフルクトースではなく吉草酸20 g（東京化成工業株式会社製 特級）加えた以外は前記合成例1と同様にして、（3-ヒドロキシブチレート）-（3-ヒドロキシバリレート）共重合体を4.0 g得た。

【0053】合成例1と同様に¹H-NMRスペクトラルをフーリエ変換モードで測定したところ、3-ヒドロキシブチレートが37モル%含まれる（3-ヒドロキシブ

チレート）-（3-ヒドロキシバリレート）共重合体であることが確認された。また、合成例1と同様にして数平均分子量を測定したところ、230,000であった。

【0054】【発明例1】前記合成例1で得られたポリ（3-ヒドロキシブチレート）0.20 gと、ポリ（ε-カプロラクトン）（Aldrich 社製数平均分子量27,000）0.20 gと、ジアセチル亜鉛（関東化学株式会社製 特級）0.002 gを耐圧管に入れ、クロロホルム約10 mlを加えて溶解・混合した。次いでこの系を減圧してクロロホルムを留去し、さらに窒素ガスを導入して系内を窒素雰囲気に置換した。さらに脱気と窒素導入の窒素置換を5回繰り返し、系内を完全に窒素雰囲気として耐圧管の栓を閉じた。この耐圧管を180℃のオイルバスに浸漬し、3時間反応させた。

【0055】冷却後、得られた反応物を約10 mlのクロロホルムに溶解して、不溶物を濾別した後、濾液を約10倍量のメタノール（和光純薬株式会社製 1級）に滴下してポリマーを析出させ、濾過にてこのポリマーを回収し、メタノールでよく洗浄した後、真空乾燥して0.31 gのポリマーを得た。

【0056】このポリマーをソックスレー抽出器を用いて熱アセトン分別し、アセトン可溶部より淡黄色粉末ポリマー0.14 gを、アセトン不溶部より白色粉末ポリマー0.15 gをそれぞれ得た。

【0057】先と同様にして¹H-NMRスペクトラルを測定し、ポリ（ε-カプロラクトン）の酸素隣接メチレン由来のプロトンシグナルと、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）のメチン由来のプロトンシグナル強度とを比較した結果、アセトン可溶部では91モル%、他方、アセトン不溶部では5モル%のε-カプロラクトン成分を、それぞれ含有するε-カプロラクトンと3-ヒドロキシブチレートとの共重合体であることが確認された。また、先と同様にして数平均分子量を測定した結果、それぞれ、アセトン可溶部は17,000、アセトン不溶部は1

4,000であった。

【0058】このようにして得られた共重合体をクロロホルムに溶解してガラスシャーレ上にキャストし、クロロホルムを留去することによりフィルムを成形した。このフィルムより $1 \times 1\text{ cm}$ の試験片（重量約8mg）を切り出し、以下のとおり生分解実験を行なった。

【0059】Alcaligenes faecalis T 1が菌体外に放出するポリ（3-ヒドロキシブチレート）分解酵素8 μg を溶解した1mlのリン酸緩衝液（pH 7.4）の37°C液中に、前記試験片を19時間浸漬した。その結果、10実験前後の重量差が、アセトン可溶部の試験片で0.17mg、同不溶部で3.19mgであった。この重量差は、試験片（フィルム）が分解して水可溶性成分ができたためであると考えられ、前記共重合体は生分解性を有することが確認された。上記の結果は、下記表2にまとめて示す。

【0060】なお、上記生分解性実験に使用したAlcaligenes faecalis T 1は活性汚泥より単離したものであるが、ポリ（3-ヒドロキシブチレート）分解酵素を菌体外に放出する微生物は無数に存在し、通常の土中、海水中、湖水中、河川中、活性汚泥中にいると考えられている。従って、本明細書に示した方法で生分解性を示すポリマーは、通常の自然環境中（生態系）でも分解するものと考えられる。

【0061】【発明例2】ポリ（ε-カプロラクトン）を数平均分子量900のもの（Aldrich社製）に変更した以外は、前記実施例1と同様にして共重合体を作製し、同様の実験を行なったところ、このもののアセトン可溶部およびアセトン不溶部は生分解性を示した。結果をまとめて表2に示す。

【0062】【発明例3】ポリ（ε-カプロラクトン）の代わりにε-カプロラクトンモノマーを用い、反応時間を20分とした以外は、前記実施例1と同様にして共重合体を作製し、同様の実験を行なった。このもののアセトン可溶部も生分解性を示した。結果を表2に示す。

【0063】【発明例4】反応触媒をジアセチル亜鉛からトリフッ化ホウ素ジエチルエーテル（Aldrich社製）2mgに変更し、反応時間を1時間とした以外は、前記実施例1と同様にして共重合体を作製し、同様の実験を行なった。このもののアセトン可溶部も生分解性を示した。結果を表2に示す。

【0064】【発明例5】ポリ（3-ヒドロキシブチレート）の代わりに、合成例2で合成した（3-ヒドロキシブチレート）-（3-ヒドロキシバリレート）共重合体0.2gを用い、反応温度を170°C、反応時間3時間として実施例1と同様に共重合体を作製した。同様の生分解実験を行なったところ、アセトン可溶部は生分解性を示した。結果を表2に示す。

【0065】【比較例1】ポリ（ε-カプロラクトン）（Aldrich社製 数平均分子量27,000）をプレス温度70°Cで熱プレス成形して前記実施例1と同様の試料を作製し、実施例1と同様の生分解実験を行なった。しかししながら、実験前後の重量差は認められず、この系での生分解性を示さなかった。結果を表2に示す。

【0066】【比較例2】ジアセチル亜鉛等の触媒を全く用いない以外は、前記実施例1と同様の反応を行なった。得られたポリマーは全てアセトン可溶性であった。また、同様の生分解実験を行なったところ、生分解性は認められなかった。結果を表2に示す。

【0067】

表 2

	アセトン 分別結果	ε -CL量 (モル%)	数平均分子量	分解前後 の重量差(mg)	融点 (°C)
発明例1	可溶部	91	17,000	0.17	59
	不溶部	5	14,000	3.91	167
発明例2	可溶部	41	13,000	2.16	58
	不溶部	13	9,000	3.50	158
発明例3	可溶部	90	15,000	0.18	57
発明例4	可溶部	11	26,000	3.51	159
発明例5	可溶部	22	18,000	2.63	55
比較例1	可溶部	100	27,000	0.00	64
比較例2	可溶部	98	13,000	0.00	64

なお、上記表1において、 ε -CLは ε -カプロラクトンを示す。

【0068】上記実施例より、本発明品は良好な生分解性を有することが解る。また、本発明品は融点が167°C以下とポリ(3-ヒドロキシブチレート)の融点179°Cおよび分解温度185°Cよりも低い温度であるので、成形温度を低くすることができ、また、加熱成形の際に分解や変質等が起こる可能性も極めて少ない。

【0069】【発明例1】前記発明例4で作製したポリマー100重量部に対して、タルク(浅田製粉株式会社製、JA-80R)20重量部、酸化防止剤(チバガイギー社製 イルガノックス1010)0.5重量部、酸化チタン(石原産業株式会社製 タイベーク)1重量部を、165°Cに加熱したミキシングロール上で混合し、シート状にとり出した後、シートペレタイザーでカットしてペレット化した。これを押し出し成形機(株式会社東洋精機製作所製 プラストミル)でノズルおよびダイ温

度170°Cにて、外径10mm、内径5mmのチューブ状に成形した。これは硬いチューブであった。このチューブを長さ約2cmに切断し、神奈川県足柄上郡中井町の土中に埋め、6ヶ月後に掘りおこした結果、全て分解がおきたため破片すら発見することができなかつた。

【0070】以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

【0071】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の生分解性共重合ポリエステルおよび生分解性樹脂組成物は良好な生分解性のみならず、加工性等の物性にも優れ、しかも安価であるという優れた特性を有する。このような本発明の生分解性共重合ポリエステルおよび生分解性樹脂組成物は、環境汚染の心配のない材料として、各種の包装材、カテーテルや血液バッグ等の医療器具、成形材料等として広く各種の用途に適用可能である。